

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT



EP 00/08538

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen:

199 41 893.4

Anmeldetag:

03. September 1999

Anmelder/Inhaber:

Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Niederviskose, heisswasser-flockbare Celluloseether,
Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisa-
tion sowie deren Verwendung

IPC:

C 08 B, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 04. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt

Beschreibung

- 5 Niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether, Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisation sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether von hoher Reinheit und hohem Weißgrad, Verfahren zur Herstellung dieser Celluloseether durch Depolymerisation mittels sauer katalysiertem, hydrolytischen Abbau, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels, sowie deren Verwendung.

- 15 Der Abbau von Celluloseethern mit hohen Polymerisationsgraden ist seit langem bekannt und kann auf mannigfaltige Art erreicht werden. Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hat dabei große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da diese Produkte unter anderem als Coatingmaterial für Pharmawirkstoffe oder Saatgut, aber auch z. B. in der Suspensionspolymerisation, vorteilhaft eingesetzt werden können. Als niedrigstviskose Produkte werden im folgenden Celluloseether
- 20 bezeichnet, deren Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, nicht mehr als 50 mPas beträgt.

- Die zum Abbau von Celluloseethern eingesetzten Verfahren umfassen neben der sauer katalysierten hydrolytischen Spaltung der acetalischen Bindung u.a. den oxidativen Abbau sowie den Abbau durch energiereiche Strahlung oder Mikroorganismen/Enzyme.
- 25

- Der Viskositätsabbau von Celluloseethern durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung wird zum Beispiel in der DE-A-44 34 280 und der US-A-2 895 891 beschrieben. Salzfreie Celluloseether werden bei der Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen auch vernetzt statt abgebaut. Nachteile des Verfahrens sind im wesentlichen die Produktion uneinheitlichen Materials (Abhängigkeit des
- 30

Polymerisationsgrades von bestrahlter Schichtdicke, Eindringtiefe der Strahlung, Strahlungsintensität), die fehlende Möglichkeit, Reaktionsnebenprodukte aus dem Gemisch zu entfernen sowie die allgemein der öffentlichen Kritik ausgesetzte Strahlenbehandlung.

5

Verfahren zum oxidativen Abbau von Celluloseethern werden unter anderem in der US-A-2 912 431, der US-A-4 316 982, der CH-B-461 455, der DE-A-20 16 203 und der GB-B-953 944 beschrieben.

- 10 Die US-A-2 912 431 beschreibt ein Verfahren, bei dem Hypohalite, Peroxide oder Periodate Carboxymethylcellulosen in einem Gemisch mit wäßrigem Alkohol bei 40 bis 80°C unter gleichzeitiger Bleichung abbauen.

Der Abbau von wasserfeuchten Celluloseethern mit einem Trockengehalt von 40 bis 75 % mit Ozon/Luft/Sauerstoff-Gemischen bei 0 bis 60°C wird in der

- 15 US-A-4 316 982 beschrieben. Die CH-B-461 455 beschreibt ein Verfahren, bei dem der Celluloseether bei einem maximalen Wassergehalt von 75 % mit 0,1 bis 10 %iger wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt wird. Das resultierende Gemisch wird dann bei 100 bis 250°C oxidativ abgebaut und getrocknet, bis das H_2O_2 verbraucht ist.

- 20 In der DE-A-20 16 203 wird ein Verfahren zum Abbau von Celluloseethern beschrieben, bei dem ein weitestgehend trockenes Pulver mit einem maximalen Wassergehalt von 5 % mit einer Hydrogenperoxid-Lösung gemischt und bei 50 bis 50°C abgebaut wird.

- 25 In der GB-B-953 944 wird die Reduktion der Viskosität wasserlöslicher, nicht-ionischer Celluloseether im trockenen oder befeuchteten Zustand durch Umsetzung mit H_2O_2 bei erhöhten Temperaturen erreicht.

Der oxidative Abbau der Celluloseether führt dabei in der Regel zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte.

- 30 Falls der Abbau an feuchtem oder fertigem Produkt ohne nachgeschalteten Reinigungsschritt erfolgt, um die Ausbeute zu optimieren, werden die gebildeten Nebenprodukte aus dem depolymerisierten Produkt nicht mehr entfernt. Durch

oxidativen Abbau hergestellte niedrigstviskose Celluloseether sind aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen normalerweise gefärbt.

- 5 Einfache hydrolytische Abbauprozesse mit anorganischen oder organischen Säuren werden zum Beispiel in der US-A-1 679 943, der US-A-1 943 461, der EP-B-0 497 985 und der EP-A-0 210 917 beschrieben.

- 10 In der US-A-1 943 461 werden die vorgemahlenen Celluloseether mit verdünnten Säuren oder deren Mischungen (Konzentration 0,5 bis 5%, ein Vielfaches des Gewichtes des abzubauenen Celluloseethers) in einem geschlossenen Druckkessel für 20 bis 60 Minuten bei 0,7 bis 5,2 bar Druck und Temperaturen von 115 bis 160°C abgebaut. In der US-A-1 679 943 wird der Abbau von Celluloseethern mit unterschiedlichen Säuregemischen beschrieben, wobei weder ein Druckkessel noch eine erhöhte Temperatur benötigt wird. Insbesondere bei Raumtemperatur resultieren daraus jedoch unakzeptabel lange Reaktionszeiten, die
- 15 im Bereich von mehreren Tagen liegen können.

- 20 In der EP-B-0 497 985 werden Zellstoffe mit niedriger Kupferzahl, d.h. hohem α -Cellulosegehalt, gewaschen, getrocknet, gemahlen und mit einer 0,5 gew.-%igen wässrigen HCl-Lösung bei einer Temperatur von etwa 70°C versetzt. Eine wichtige Rolle bei diesem Verfahren spielt der Wassergehalt des Celluloseethers. Er darf einerseits bei der Trocknung nicht unter 1 % sinken, da eine zu starke Trocknung zu einer Verhornung und Gelbfärbung der Produkte führt, andererseits aber während des Abbaus nicht mehr als 5 % betragen, da bei niedermolekularen Celluloseethern wesentliche Mengen Wasser die Gelbildung begünstigen. Die resultierenden
- 25 Celluloseether weisen sehr niedrige Viskositäten auf (< 20 mPas, 2,0 %ig bei 20°C). Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 210 917 beschrieben. Dort wird ein Celluloseetherpulver, das 3 bis 8 % Wasser enthält, mit 0,1 bis 1 Gew.-% einer wässrigen HCl-Lösung bei 40 bis 85°C abgebaut.

- 30 Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hoher Reinheit kann auch durch den Einsatz von HCl als Gas erreicht werden. Derartige Verfahren werden zum Beispiel in der US-A-3 391 135 und der US-A-4 061 859 beschrieben.

Die US-A-3 391 135 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern mit Lösungsviskositäten von weniger als 10 mPas (2,0 %ig bei 20°C) aus höherviskosen Celluloseether-Pulvern mit Wassergehalten kleiner 5 % bei 30 bis 80°C. Überschüssiges HCl-Gas wird entfernt und der Celluloseether dann durch

5 Untermischen einer schwachen Base neutralisiert.

Gemäß der US-A-4 061 859 werden Celluloseether als trockene Pulver, mit einem Wassergehalt von 0,01 bis 5 Gew.-%, mit Halogenwasserstoff bei 15 bis 80°C abgebaut und dann durch Untermischen von Natriumbicarbonat oder Einleitung von Ammoniakgas neutralisiert. Die Bleichung des gewonnenen Materials wird mit

10 Schwefeldioxidgas erreicht, mit dem das abgebaute Material nach der Depolymerisierungsstufe in Kontakt gebracht wird. Mit diesem Verfahren können

Celluloseether zu niedrigstviskosen Produkten abgebaut werden, deren

Startviskosität mehrere Hunderttausend mPas betragen hat. Die der

Depolymerisation nachgeschaltete Bleichstufe ermöglicht eine Farbaufhellung der

15 Produkte.

Der hydrolytische Abbau ist funktionsgruppenneutral und schonend und kann zur Produktion niedrigstviskoser Produkte eingesetzt werden. Befindet sich der abzubauenende Celluloseether jedoch in größerer Verdünnung in wäßrigem Medium,

20 sind Ausbeuteverluste durch teilweise Lösung des Materials kaum zu vermeiden.

Baut man dagegen vollständig aufgearbeitete, gemahlene und getrocknete

Celluloseether mit wenig wäßrigem oder gasförmigem HCl ab, muß durch

25 bismischung mit schwachen Basen neutralisiert werden. Das erhöht den Salzgehalt des fertigen Produkts und Reaktionsnebenprodukte werden nicht aus dem Produkt

entfernt. Ist der Wassergehalt während des Abbaus zu hoch, kann man partielle Anlösung und Verklebung des Materials nur schwer vermeiden. Die gleichmäßige Verteilung der geringen Säuremengen und ein möglichst uniformer

Polymerisationsgrad sind dann ebenfalls schwer zu realisieren. Bei besonders schonender Reaktionsführung kann eine Gelbfärbung nur reduziert, nicht aber

30 unterdrückt werden. Eine nachträgliche Bleiche der Produkte erhöht zwar den Weißgrad des Materials, bedeutet aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt und führt nicht zu einer Entfernung der gebildeten Nebenprodukte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Depolymerisation von Celluloseethern zur Verfügung zu stellen, das nicht die genannten Nachteile des Standes der Technik aufweist.

- 5 Insbesondere wurde nach Möglichkeiten gesucht, niedrigstviskose Celluloseether herzustellen, die neben möglichst uniformen Polymerisationsgraden und geringen Nebenprodukt-Bestandteilen einen sehr geringen Salzgehalt und einen hohen Weißgrad besitzen und klare Lösungen mit hohen Transmissionswerten liefern sollten, so daß sie insbesondere im Bereich Pharmacoating (Tabletten, Dragees,
- 10 Kapseln), Kosmetik, Lebensmittel und Suspensionspolymerisation vorteilhaft eingesetzt werden können.

- Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren,
- 15 das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abbau bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wäßriger Slurry durchgeführt wird.

- Als Celluloseether können dabei alle bekannten Celluloseether eingesetzt werden,
- 20 die heißwasser-flockbar sind.

- Bevorzugt sind Alkylcellulosen, wie z.B. Methyl-, Ethyl- und Propylcellulose, sowie Mischether derselben, wie z.B. Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- und Ethylmethylcellulose.
- 25

- Die Herstellung und Aufarbeitung der zum Abbau eingesetzten Celluloseether ist in keinsten Weise beschränkt. Sie können nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt und aufgearbeitet werden (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie; Band 9, "Celluloseether", Verlag Chemie, Weinheim,
- 30 4. Auflage 1975, S. 192 ff).

Der Polymerisationsgrad sowie die Viskosität der einzusetzenden Celluloseether ist ebenfalls in keinsten Weise beschränkt. Bevorzugt sollte jedoch zum Abbau ein

Celluloseether eingesetzt werden, dessen Polymerisationsgrad nicht zu weit von dem Polymerisationsgrad entfernt liegt, der durch die Depolymerisation erreicht werden soll.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden durch das erfindungsgemäße Verfahren niedrigstviskose Celluloseether hergestellt, die Höppler-Viskositäten, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von ≤ 50 mPas aufweisen.

- 10 Geeignete Säuren für den hydrolytischen Abbau sind Mineralsäuren, aber auch starke organische Säuren sowie Gemische derselben. Mineralsäuren sind jedoch bevorzugt.

- Als Mineralsäuren werden besonders bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, 15 Salpetersäure sowie Phosphorsäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

- Als starke organische Säuren werden vorzugsweise Trifluoressigsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Maleinsäure sowie Benzoesäure 20 eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

- Der sauer katalysierte hydrolytische Abbau wird erfindungsgemäß oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers durchgeführt. Bevorzugt ist ein 25 Temperaturbereich von 70 bis 105°C.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist darüber hinaus dadurch gekennzeichnet, daß 30 der Abbau als konzentrierter Slurry durchgeführt wird. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1, besonders bevorzugt maximal 7:1 und insbesondere maximal 5:1. Die Verwendung möglichst geringer Mengen Wasser als Suspensionsmittel führt zu sehr niedrigen Ausbeuteverlusten, die im allgemeinen durch das Lösen niedrigviskoser Bestandteile hervorgerufen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem konzentrierten, wäßrigen Slurry vor, während und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt.

- 5 Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Wasserstoffperoxid sowie deren Salze, andere Peroxoverbindungen, wie z.B. Natriumperoxosulfat, Perborate (auch in Kombination mit Aktivatoren wie TAED), Natriumchlorit, Halogene, Halogenoxide sowie andere, zur Bleichung eingesetzte Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid (H_2O_2).

10

Die Oxidationsmittel werden dabei im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt.

- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Oxidationsmitteln bereits in geringen Mengen von deutlich unter einem Prozent, vorzugsweise während des hydrolytischen Abbaus, neben einer Viskositätsverminderung dazu führt, daß Reaktionsnebenprodukte, die normalerweise zumindest teilweise auf dem Celluloseether adsorbiert werden und eine Färbung desselben verursachen, durch
20 Oxidation in eine besser wasserlösliche Form überführt werden. Dies führt zu einer verbesserten Abtrennung der Nebenprodukte vom depolymerisierten Celluloseether. Folglich führt der Einsatz von Oxidationsmitteln, wie zum Beispiel H_2O_2 , zu einer Verbesserung des Weißgrades der Produkte bei gleichzeitiger Erhöhung des Uniformitätsgrades. Darüber hinaus sorgt der Zusatz von
25 Oxidationsmitteln für eine zusätzliche Reduktion der Endviskosität unter ansonsten identischen Bedingungen. Es kann also bei definierter Zielviskosität im Vergleich zur Durchführung des Verfahrens ohne Zusatz von Oxidationsmitteln die Reaktionszeit verkürzt und/oder die Säuremenge verringert werden.

- 30 Grundsätzlich ist die Zugabe des Oxidationsmittels auch vor oder nach dem hydrolytischen Abbau mittels Säuren denkbar, bevorzugt ist jedoch die Zugabe im Verlauf der Depolymerisation.

Der Abbau und die zusätzliche Farbaufhellung durch Oxidation und/oder Nebenproduktentfernung können entweder in einem Schritt durchgeführt werden, oder aber auch nacheinander erfolgen, und zwar sowohl im sauren Milieu als auch nach erfolgter (Teil-)Neutralisation.

5

Des weiteren kann der Abbau sowohl an fertig konfektioniertem Produkt als auch an feuchter Rohware mit üblichem Feuchtigkeitsgehalt durchgeführt werden. Da eine nachgeschaltete Trocknung und Mahlung zur Konfektionierung des Produktes notwendig ist, ist es bevorzugt, für den Abbau feuchte Rohware zu verwenden, wie sie in Produktionsprozessen anfällt.

10

Der Abbau kann beispielsweise an Stelle des letzten Auswaschungsschrittes bei zum Teil reduziertem Salzgehalt durchgeführt werden, da überschüssiges Salz der Umsetzung zum Celluloseether durch den wäßrigen Slurry ebenfalls entfernt wird. Es resultieren Produkte mit äußerst geringem Salzgehalt.

15

Die wäßrigen Lösungen der abgebauten Celluloseether weisen in der Regel durch Generierung saurer Gruppen am Celluloseether-Grundgerüst schwach saure pH-Werte auf. Der pH-Wert dieser Lösungen kann auf einen weitgehend neutralen pH von 5,5 bis 8,0 eingestellt werden, indem nach der Depolymerisation der abgebaute Celluloseether zur Auswaschung der Reaktionsnebenprodukte nicht mit Wasser, sondern mit mindestens einer wäßrigen Lösung eines basischen Salzes (wie zum Beispiel Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat) bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird. Ein zusätzlicher Mischungsschritt, wie in anderen Verfahren zur Einstellung eines Ziel-pH-Wertes beschrieben, entfällt. Die Base wird gleichmäßig verteilt und der Celluloseether kann im normalen Verfahren in einem oder mehreren Schritten getrocknet und gemahlen werden.

20

25

Die Ausbeuten des beschriebenen Verfahrens liegen, abhängig von der angestrebten Endviskosität und der Höhe des Flockpunktes des abzubauenen Celluloseethers, im allgemeinen zwischen ca. 80 % und 96 %. Da bei der wäßrigen Aufarbeitung von Celluloseethern, in Abhängigkeit von der Viskosität, in der Regel

30

zwischen 3 und 8 % Waschverlust auftreten und der Abbau an Stelle eines Waschschruttes durchgeföhrt werden kann, sind die Ausbeuteverluste minimiert. Eine Erhöhung der Ausbeute, insbesondere bei Produkten mit hohem Flockpunkt, kann durch Erhöhung der Abbautemperatur bei Durchführung in einer

5 Druckapparatur erreicht werden.

Die Viskosität der resultierenden Produkte kann im wesentlichen über die eingesetzte Menge Säure, die Reaktionszeit sowie gegebenenfalls die Menge zusätzlichen Oxidationsmittels gezielt eingestellt werden und ist sehr gut reproduzierbar. Aufgrund des gleichmäßigen Abbaus bei guter Durchmischung

10 sowie Verteilung der Reaktanden weisen die Produkte nahezu einheitliche Polymerisationsgrade auf.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Celluloseether mit einer hohen Reinheit sowie einem hohen Weißgrad herstellen. Besonders gute Ergebnisse

15 werden bei der Herstellung von Methylhydroxypropylcellulosen erzielt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit

Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, vorzugsweise von ≤ 50 mPas und besonders

20 bevorzugt ≤ 5 mPas.

Der Weißgrad von Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Viskosität im Bereich von 5 bis 50 mPas liegt dabei vorzugsweise über 60 % und von

25 Methylhydroxypropylcellulosen, deren Viskosität ≤ 5 mPas beträgt, vorzugsweise über 50 % (Grundlage: DIN-Norm 5033). Da der Weißgrad unter anderem abhängig ist von der Korngrößenverteilung des Celluloseethers, beziehen die angegebenen Werte sich auf Produkte, deren Anteil an Teilchen mit einer Größe von $< 125 \mu\text{m}$ bei maximal 50 %, vorzugsweise jedoch unter 10 % liegt.

30 Der Salzgehalt der hergestellten Celluloseether liegt vorzugsweise unter 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,2 Gew.-% und insbesondere unter 0,1 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind Methylhydroxypropylcellulosen, deren Anteil an Methoxygruppen im Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und deren Anteil an Hydroxypropylgruppen im Bereich von 5 bis 9 Gew.-% liegt.

- 5 Die beschriebenen Celluloseether eignen sich aufgrund ihrer hohen Reinheit sowie ihres hohen Weißgrades insbesondere zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der Suspensionspolymerisation.

- 10 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen ausführlich beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Die Viskositäten wurden in den Beispielen, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, 2,0 %ig (absolut trocken), in wäßriger Lösung mit einem Höppler-

- 15 Kugelfall-Viskosimeter der Firma Haake gemessen.

Die angegebenen Säuremengen bedeuten, sofern nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozent konzentrierte HCl (37 %ig), bezogen auf die Menge des eingesetzten Celluloseethers.

- 20 Beispiele 1 bis 12

In einem 30 l-Glas-Rührkessel der Firma QVF mit Flügelrührer werden 14 kg Wasser zum Sieden erhitzt. Es wird dann die entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure langsam zugegeben und 5 kg (absolut trocken) Startmaterial als

- 25 wasserfeuchte Ware (Trockengehalt ca. 60 %) eingestreut. Darauf wird über einen Tropftrichter 50 g H_2O_2 (100 %) als wäßrige Lösung beliebiger Konzentration eingeführt, was einer Einsatzmenge von 1 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, entspricht.

- Es wird die in Tabelle 1 angegebene Zeit bei 90 bis 100°C gerührt und dann durch
30 langsame Zugabe einer äquimolaren Menge verdünnter Natronlauge (1 Teil konzentrierte NaOH (50 %ig) + 3 Teile Wasser) im Verlauf von 30 Minuten auf pH 6,5 bis 7,5 neutralisiert.

Das resultierende Produkt wird heiß über eine Glasfritte mit entsprechender Porengröße abgenutscht und mit wenig kochendem Wasser nachgewaschen, um die zum Teil erheblich gefärbten Suspensionsmittelreste aus dem Produkt zu entfernen. Das Produkt wird dann getrocknet und auf einer handelsüblichen Mühle zerkleinert. Dabei werden die Mahlparameter so gewählt, daß das resultierende

5

Granulat folgende Korngrößenverteilung aufweist:

> 500 µm < 5 %

500 – 125 µm > 85 %

< 125 µm < 10 %

10

Aus dem Granulat werden die analytischen Kenndaten bestimmt, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1: Sauer katalysierter Abbau heißwasser-flockbarer Celluloseether (MHPC) mit und ohne zusätzliches Oxidationsmittel

15

Lfd. Nr.	Ausgangs-material ¹⁾	HCl [Gew.-%] ²⁾	Zeit [h]	H ₂ O ₂	Weißgrad Pulver [%] ³⁾	Viskosität [mPas]	Salz [%] ⁴⁾	Transm. [%] ⁵⁾	
						2,0 %		578	415
1	A	8	0,5	-	57	13,3	0,04	95	87
2	A	8	0,5	+	61	9,4	0,06	96	92
3	A	16	1	-	49	3,4	0,04	96	87
4	A	16	1	+	55	2,9	0,04	96	89
5	B	4	0,5	-	51	17,4	0,04	92	82
6	B	4	0,5	+	71	11,6	0,04	92	87
7	B	4	0,5	+ ⁶⁾	62	12,0	0,04	95	87
8	B	4	0,5	- ⁷⁾	69	11,3	0,04	95	90
9	C	8	0,5	-	60	23,1	0,16	95	87
10	C	8	0,5	+	61	10,8	0,09	95	90
11	C	16	0,5	-	59	9,6	0,09	94	87
12	C	16	0,5	+	59	5,3	0,04	95	90

1) A Linterszellstoff 1, Methylhydroxypropylcellulose, $\text{OCH}_3 = 30,0 \%$,
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 7,2 \%$; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 61 %,

Startviskosität vor Abbau (1,9 % absolut trocken): 340 mPas

5 B Linterszellstoff 2, Methylhydroxypropylcellulose, $\text{OCH}_3 = 29,1 \%$,
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 6,5 \%$; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 56 %,

Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 50 mPas

C Linterszellstoff 3, Methylhydroxypropylcellulose, $\text{OCH}_3 = 29,8 \%$,
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 6,9 \%$; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 62 %,

Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 35000 mPas

10 2) Gewichtsprozent konz. Salzsäure (37 %ig), bezogen auf den Celluloseether
 (atro)

Grundlage: DIN-Norm 5033; gemessen mit Farbmeßgerät LF 90 (Hersteller
 Dr. Bruno Lange) gegen Weißstandard (Emaille-Weißstandard; Einstellung
 Remission = 71,5 %) durch Messung der Remission in % bei definierter
 15 Wellenlänge; Universalmeßeinheit UME 3, Farbmeßkopf LF 90,
 Meßgeometrie $0^\circ/45^\circ$, Normallichtart C; Küvette aus Glas, Blaufilter BG12/5,
 (447 nm), Lichtschutzkappe d = 50 mm

4) NaCl-Gehalt durch Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge

5) Transmission, gemessen in 1,0 %iger wäßriger Lösung (absolut trocken) bei
 20 578 nm und 415 nm gegen Wasser als Standard

6) unter Zusatz von 10 g H_2O_2

7) unter Zusatz von 50 g NaClO_2

Beispiele 13 und 14

25

Es wird wie bei Beispiel 1 bis 12 beschrieben verfahren, mit der Ausnahme, daß
 25 kg statt 14 kg Wasser vorgelegt und für den Abbau 3,75 kg (atro) feuchte
 Rohware verwendet werden.

Tabelle 2: Sauer katalysierter Abbau heißwasser-flockbarer Celluloseether (MHEC) mit und ohne zusätzliches Oxidationsmittel

Lfd. Nr.	Ausgangs-material ¹⁾	HCl [Gew.-%]	Zeit [h]	H ₂ O ₂	Viskosität [mPas]	Salz [%]	Transm. [%]	
					2,0 %		578	415
13	D	16	1,0	-	8,3	0,01	94	88
14	D	16	1,0	+	7,0	0,01	96	91

- 5 ¹⁾ D Linterszellstoff 4, Methylhydroxyethylcellulose, OCH₃ = 27,8 %, OC₂H₄ = 5,1 % (lufttrocken bei 1,4 % Feuchtigkeitsgehalt); wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 59 %, Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 176 000 mPas

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wäßriger Slurry durchgeführt wird.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Celluloseether Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Ethylmethylcellulose eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der abgebaute Celluloseether eine Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von ≤ 50 mPas aufweist.
- 20 4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren Mineralsäuren und/oder organische Säuren eingesetzt werden.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Mineralsäuren Salz-, Schwefel-, Salpeter- und/oder Phosphorsäure eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1 beträgt.
- 30 7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem konzentrierten, wäßrigen Slurry vor, während und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als
5 Oxidationsmittel Peroxoverbindungen, Perborate, Natriumchlorit, Halogene und/oder Halogenoxide eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als
Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%,
bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt wird.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß nach der Depolymerisation der abgebaute
Celluloseester mit mindestens einer wäßrigen Lösung eines basischen Salzes bei
einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers
gewaschen wird, um die wäßrige Lösung des abgebauten Celluloseethers auf einen
20 pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,0 einzustellen.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Salz
Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder
Natriumhydrogensulfat eingesetzt wird.
13. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen
2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20 °C, von ≤ 50 mPas, dadurch
gekennzeichnet, daß sie einen Weißgrad aufweisen, der über 50 % liegt, bei einer
Korngrößenverteilung, bei der der Anteil an Teilchen mit einer Größe von $< 125 \mu\text{m}$
30 maximal 50 % beträgt.

14. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13, mit einer Höppler-Viskosität von 5 bis 50 mPas, dadurch gekennzeichnet, daß der Weißgrad über 60 % liegt.
15. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Salzgehalt aufweisen, der unter 0,4 Gew.-% liegt.
- 10 16. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil an Methoxygruppen im Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und einen Anteil an Hydroxypropylgruppen im Bereich von 5 bis 9 Gew.-% aufweisen.
- 15 17. Verwendung der Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der Suspensionspolymerisation.

Zusammenfassung

- 5 Niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether, Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisation sowie deren Verwendung.

Die vorliegende Erfindung betrifft niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether von hoher Reinheit und hohem Weißgrad, Verfahren zu deren

- 10 Herstellung durch Depolymerisation mittels sauer katalysiertem, hydrolytischem Abbau, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels sowie deren Verwendung.